



PATENT  
Attorney Docket No. 05823.0265-00000

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
)  
Dong Ju MOON et al. ) Group Art Unit: 1745  
)  
Application No.: 10/830,225 ) Examiner: Cantelom, Gregg  
)  
Filed: April 23, 2004 )  
)  
For: SOLID OXIDE FUEL CELL (SOFC) ) Confirmation No.: 7752  
FOR COPRODUCING SYNGAS )  
AND ELECTRICITY BY THE )  
INTERNAL REFORMING OF )  
CARBON DIOXIDE BY )  
HYDROCARBONS AND )  
ELECTOCHEMICAL MEMBRANE )  
REACTOR SYSTEM )

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**CLAIM FOR PRIORITY**

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant(s) hereby claim the benefit of the filing date of Korean Patent Application Number 10-2003-0074934, filed October 25, 2003, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, a certified copy of the priority application and partial translation is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: February 27, 2008

By: Rebecca M. McNeill  
Rebecca M. McNeill  
Reg. No. 43,796



**TRANSLATION**

## **KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number : 10-2003-0074934

Date of Application : October 25, 2003

Applicant(s) : **Korea Institute of Science and Technology**

April 19, 2004

COMMISSIONER

**TRANSLATION**

[Title of Document]	Application for Patent Registration
[Right]	Patent Right
[Receiver]	Commissioner of KIPO
[Ref. No.]	0001
[Filing Date]	October 25, 2003
[Title in Korean]	이산화탄소와 탄화수소의 내부개질반응에 의한 전기와 합성가스를 동시에 생성하는 고체산화물 연료전지, 및 이를 이용한 전기화학적 전환반응시스템
[Title in English]	SOLID OXIDE FUEL CELL(SOFC) FOR COPRODUCING SYNGAS AND ELECTRICITY BY THE INTERNAL REFORMING OF CARBON DIOXIDE BY HYDROCARBONS AND ELECTROCHEMICAL MEMBRANE REACTOR SYSTEM FOR APPLICATION
[Applicant]	
[Name in Korean]	한국과학기술연구원
[Name]	Korea Institute of Science and Technology
[Code]	3-1998-007751-8
[Agent]	
[Name]	Sang Hoon, HUH
[Code]	9-1998-000602-6
[General Code]	2000-040076-2
[Inventor]	
[Name in Korean]	문동주
[Name in English]	MOON, Dong Ju
[ID No.]	620501-1648015
[Zip Code]	135-280
[Address]	Eunma Apt. 18-1306, Daechi-dong, Gangnam-gu, Seoul, 135-280, Republic of Korea
[Nationality]	KR
[Inventor]	
[Name in Korean]	류종우
[Name in English]	RYU, Jong Woo
[ID No.]	721122-1559516
[Zip Code]	130-083
[Address]	Hyundai Apt. 103-602, Imun 3(sam)-dong 54, Dongdaemun-gu, Seoul 130-083, Republic of Korea
[Nationality]	KR

[Inventor]

[Name in Korean] 김태윤  
[Name in English] KIM, Tae Yoon  
[ID No.] 690204-1066610  
[Zip Code] 137-061  
[Address] Jungja Yonrib A-204, Bangbae 1(il)-dong 171-1,  
Seocho-gu, Seoul, Republic of Korea  
[Nationality] KR

[Inventor]

[Name in Korean] 김준호  
[Name in English] KIM, Jun Ho  
[ID No.] 731219-1019427  
[Zip Code] 423-015  
[Address] Gwangmyeong 5(o)-dong 183-77. Gwangmyeong-si,  
Gyeonggi-do, Republic of Korea  
[Nationality] KR

[Inventor]

[Name in Korean] 이병권  
[Name in English] LEE, Byung Gwon  
[ID No.] 570305-1066642  
[Zip Code] 131-787  
[Address] Jinro Apt. 702-203, Sinnae 2(i)-dong 654, Jungnang-  
gu, Seoul 131-132, Republic of Korea  
[Nationality] KR

[Inventor]

[Name in Korean] 이상득  
[Name in English] LEE, Sang Deuk  
[ID No.] 531111-1674511  
[Zip Code] 138-786  
[Address] Olympic Apt. 102-802, Oryun-dong, Songpa-gu,  
Seoul 138-786, Republic of Korea  
[Nationality] KR

[Exception to publication]

[Type] Document presentation at an academic group  
[Date] April 25, 2003

[Exception to publication]

[Type] Document presentation at an academic group

[Date]	May 14, 2003		
[Examination]	Requested		
[Purpose]	Pursuant to Article 42 of Korean Patent Law, I hereby file the present application and pursuant to Article 60 of Korean Patent Law, I hereby request for examination.		
	Agent Sang Hoon HUH (seal)		
[Fee]			
[Basic Fee]	20 pages	₩	29,000
[Additional Fee]	16 pages	₩	16,000
[Fee for claiming Priority]	0	₩	0
[Fee for examination]	9 claims	₩	397,000
[Total]	₩ 442,000		
[Reason for exemption]	Research Institute contributed by Government		
[Fee after exemption]	₩ 221,000		
[Attached Documents]	1. Abstract, Specification(Formal drawing)_1 2. Certificate of exception to publication (Exception to the lack of novelty)_3		



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0074934  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 10월 25일  
Date of Application OCT 25, 2003

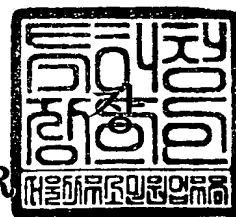
출원인 : 한국과학기술연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2004 년 04 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2003. 10. 25
【발명의 명칭】	이산화탄소와 탄화수소의 내부개질반응에 의해 전기와 합성가스를 동시에 생성하는 고체산화물 연료전지, 및 이를 이용한 전기화학적 전환반응시스템
【발명의 영문명칭】	Solid Oxide Fuel Cell(SOFC) for coproducing syngas and electricity by the internal reforming of carbon dioxide by hydrocarbons and Electrochemical membrane reactor system for application
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	2000-040076-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문동주
【성명의 영문표기】	MOON, Dong Ju
【주민등록번호】	620501-1648015
【우편번호】	135-280
【주소】	서울특별시 강남구 대치동 316 은마아파트 18-1306
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류종우
【성명의 영문표기】	RYU, Jong Woo
【주민등록번호】	721122-1559516
【우편번호】	130-083
【주소】	서울특별시 동대문구 이문3동 54 현대아파트 103-602
【국적】	KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 김태윤  
**【성명의 영문표기】** KIM,Tae Yoon  
**【주민등록번호】** 690204-1066610  
**【우편번호】** 137-061  
**【주소】** 서울특별시 서초구 방배1동 171-1 정자연립 A동 204호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 김준호  
**【성명의 영문표기】** KIM,Jun Ho  
**【주민등록번호】** 731219-1019427  
**【우편번호】** 423-015  
**【주소】** 경기도 광명시 광명5동 183-77  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 이병권  
**【성명의 영문표기】** LEE,Byung Gwon  
**【주민등록번호】** 570305-1066642  
**【우편번호】** 131-787  
**【주소】** 서울특별시 중랑구 신내2동 654 진로아파트 702-203  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 이상득  
**【성명의 영문표기】** LEE,Sang Deuk  
**【주민등록번호】** 531111-1674511  
**【우편번호】** 138-786  
**【주소】** 서울특별시 송파구 오륜동 올림픽아파트 102-802  
**【국적】** KR

**【공지예외적용대상증명서류의 내용】**

**【공개형태】** 학술단체 서면발표  
**【공개일자】** 2003.04.25



**【공지예외적용대상증명서류의 내용】**

**【공개형태】** 학술단체 서면발표  
**【공개일자】** 2003.05.14  
**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
허상훈 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20	면	29,000	원
<b>【가산출원료】</b>	16	면	16,000	원
<b>【우선권주장료】</b>	0	건	0	원
<b>【심사청구료】</b>	9	항	397,000	원
<b>【합계】</b>	442,000 원			
<b>【감면사유】</b>	정부출연연구기관			
<b>【감면후 수수료】</b>	221,000 원			

**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통 2. 공지예외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류\_3통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 탄화수소와 이산화탄소의 내부개질반응(Internal Reforming)용 고체산화물 연료전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고체 산화물 전해질(YSZ)의 한쪽 면에 공기극( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ )이 부착되어 있고, 다른 한쪽 면에는 Ni-YSZ계 또는 페로프스카이트계 금속 산화물의 촉매전극(anode)이 부착되어 있는 고체산화물 연료전지로서, 전기화학적 전환반응 시스템에 적용되어서는 상기 촉매전극(anode) 내부에서 탄화수소와 이산화탄소의 내부개질반응이 진행되고 동시에 전기화학적 전환반응에 의해 합성가스(syngas)와 전기에너지(electricity)를 동시에 생성시키게 되며, 특히, 탄소침적 현상이 억제되어 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화 및 고에너지 소모의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다.

**【대표도】**

도 5

**【색인어】**

SOFC, 촉매전극, 공기극, 고체산화물 전해질, 합성가스, 전기에너지, 이산화탄소, 탄화수소, 내부개질반응, 전기화학적 전환반응시스템

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

이산화탄소와 탄화수소의 내부개질반응에 의해 전기와 합성가스를 동시에 생성하는 고체산화물 연료전지, 및 이를 이용한 전기화학적 전환반응시스템{Solid Oxide Fuel Cell(SOFC) for coproducing syngas and electricity by the internal reforming of carbon dioxide by hydrocarbons and Electrochemical membrane reactor system for application}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 고체산화물 연료전지(SOFC)의 단위전지 내부에서 이산화탄소와 탄화수소의 내부개질 및 전기화학 반응을 보여주는 단전지(Single Cell)에 대한 개략도이다.

도 2는 고체산화물 연료전지(SOFC)를 적용한 전기화학적 전환반응시스템에 대한 개략도이다.

도 3은 반응온도 800 °C와, 개회로(open circuit) 또는 폐회로(closed circuit) 조건의 전기화학전지(Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>)상에서 CH<sub>4</sub>에 의한 CO<sub>2</sub>의 전기화학적 전환반응을 수행할 때 반응 시간에 따른 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율 그리고 전력밀도와의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 반응온도 800 °C와, 개회로(open circuit) 및 폐회로(closed circuit) 조건의 전기화학전지(Ni-YSZ-MgO | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>)상에서 CH<sub>4</sub>에 의한 CO<sub>2</sub>의 전기화학적 전환반응을 수행할 때 반응 시간에 따른 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율 그리고 전력밀도와의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

도 5는 촉매전극(anodes)를 다양화시켜 제조된 전기화학

전지(anodes | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>)에, 원료가스(CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 12.5 : 12.5 부피%)를 공급하였을 때 전력밀도, 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV) 전압 및 전기화학적 특성을 비교하기 위한 그래프이다.

[도면의 주요 부호에 대한 설명]

100 : 가스반응부	110 : 석영 반응기	120 : 전기로
130 : 전기화학 전지		
200 : 가스공급부	210 : 미량 조절밸브	220 : 질량 유량 조절계
230 : 가스 혼합기	240 : 물탱크	
300 : 측정제어부	310 : PID 온도 제어기	320 : 기체크로마토그래피
330 : 개인용 컴퓨터	340 : Impedence Analyzer	350 : Potentio-Stat
360 : Electronic Loader	370 : 물 포집기	380 : 자동 시료 주입기

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

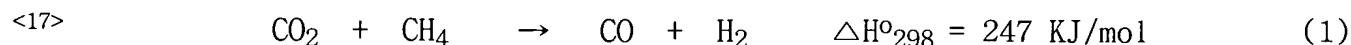
【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<14> 본 발명은 탄화수소와 이산화탄소의 내부개질반응용 고체산화물 연료전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고체 산화물 전해질(YSZ)의 한쪽 면에 공기극(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>)이 부착되어 있고, 다른 한쪽 면에는 Ni-YSZ계 또는 페로프스카이트계 금속 산화물의 촉매전극(anode)이 부

착되어 있는 고체산화물 연료전지로서, 전기화학적 전환반응시스템에 적용되어서는 상기 촉매 전극(anode) 내부에서 탄화수소와 이산화탄소의 내부개질반응이 진행되고 동시에 전기화학적 반응에 의해 합성가스(syngas)와 전기에너지(electricity)를 동시에 생성시키게 되며, 특히, 탄소침적 현상이 없으므로 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화 및 고에너지 소모의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 장점을 가지고 있다.

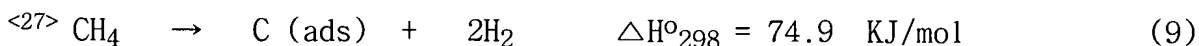
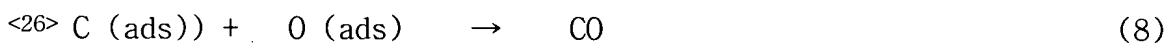
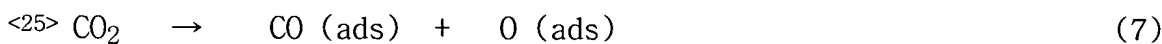
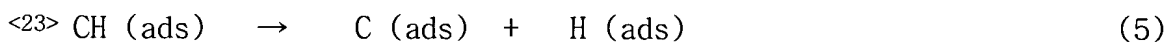
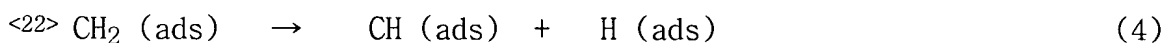
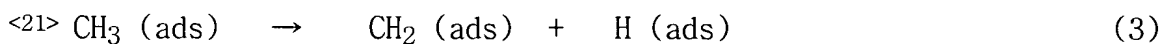
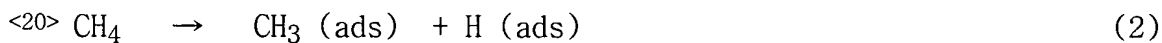
<15> 최근 전 세계적으로 온실가스의 방출제어 및 제거가 관심의 초점이 되면서 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>)의 개질반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소와 메탄을 개질하는 반응은 석유화학 공업에서 가장 중요한 원료가 되는 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)를 생산할 수 있다는 점에서 국내외적으로 많은 연구가 진행되어왔다.

<16> 그러나, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>)의 개질촉매반응은 다음 반응식 (1)에 나타낸 바와 같이 흡열반응으로 진행되므로 고에너지를 소모한다는 단점과 개질반응 중에 탄소침적현상이 일어나 촉매의 비활성화가 문제점으로 지적되었다.



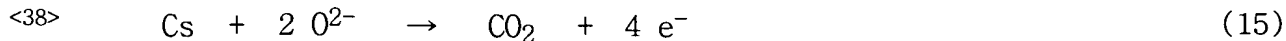
<18> 메탄에 의한 이산화탄소의 개질촉매반응에서 귀금속 이외의 일반 전이금속 촉매를 사용하면, 촉매는 불과 몇 시간 안에 탄소침적이 일어나 더 이상의 반응공정유지가 불가능하다는 치명적인 약점이 있다. 또한 이 반응은 흡열반응으로써 반응에 필요한 많은 에너지를 공급해야 한다. 이는 개질반응 운전 시 에너지 사용에 의해 또 다른 온실가스의 방출이 불가피한 공정이라는 모순을 갖고 있다.

<19> 다음 반응식 (2) 내지 (10)에는, 일반적으로 알려져 있는 Ni, Ru, Rh, Pd 그리고 Pt와 같은 촉매 상에서 메탄과 이산화탄소의 개질촉매반응의 반응 메카니즘을 나타내었다. 다음 반응식 (2) 내지 (6)은 메탄의 분해반응을 나타내고, 다음 반응식 (7)은 이산화탄소의 분해반응을 나타내고, 다음 반응식 (8)은 침적된 탄소의 부분 산화반응을 나타내고, 다음 반응식 (9)는 메탄분해에 의한 탄소침적의 생성반응을 나타내고, 다음 반응식 (10)은 CO 분해에 의한 탄소침적의 생성반응을 나타낸다.



<29> 최근에는 메탄(CH<sub>4</sub>)를 연료로 직접 사용하여 전기를 생산하는 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) 시스템이 미국의 펜실베니아 대학 [S. D. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, Nature 404 (2000) 265]과 일본 오이타 대학 [T. Ishihara, T. Yamada, T. Akcay and Y. Takita, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 1535]에서 각각 발표된 바 있다.

- <30> 또한, SOFC 내에서 메탄(CH<sub>4</sub>)을 내부개질반응하여 전기를 생산하는 연구가 국내외적으로 진행된 바도 있다.
- <31> 또한, 수소(H<sub>2</sub>)를 연료원으로 사용하는 SOFC에 관한 연구는 국내외적으로 활발한 연구가 진행되고 있다. SOFC에서 전기 생산을 위해 내부/외부 개질에 의하여 제조된 수소를 연료원으로 사용하는 SOFC 시스템의 경우는, 일본의 미츠비씨 사 [Satake Tokuki, Watanabe kiyoshi, Nanjo Fusayuki, Takenobu Koichi and Miyamoto Hitoshi, US patent 6,316,138 (2001)], 독일 시멘스 사 및 미국 웨스팅하우스사 [Draper Robert, Veyo Stephen E., Kothmann Richard E. US patent 6,610,434 (2001)]에서 발표한 바 있다. 미국 SOFCo 사는 평판형 SOFC와 SOFC-마이크로터빈의 복합발전 시스템을 개발하였으며 [Galloway Terry R. US patent 6,187,465 (1999)], 그리고 스위스 솔처 사는 가정용 1 kW급 SOFC 시스템 [Ruka Roswell J. Warner Katyryn A. US patent 5,908,713 (2002)]을 개발하였다.
- <32> 전기화학 전지(Electrochemical Cell) 내부에서 산소이온(O<sup>2-</sup>)은 다음 반응식 (11)에 의해 공기극(cathode)에서 생성된다.
- <33> 
$$0.5 \text{ O}_2 + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} \quad (11)$$
- <34> 상기에서 생성된 산소 이온(O<sup>2-</sup>)은 YSZ 전해질을 통해 촉매전극으로 이동된다. 촉매 전극으로 이동된 산소이온은 다음 반응식 (12) 내지 (15)와 같은 반응에 참여하여 전기가 생산된다.
- <35> 
$$\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ e}^- \quad (12)$$
- <36> 
$$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \quad (13)$$
- <37> 
$$\text{Cs} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{ e}^- \quad (14)$$



<39> 그러나, 현재까지 보고된 바에 의하면 본 발명에서와 같이 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 메탄(CH<sub>4</sub>) 등의 탄화수소를 원료원으로 내부개질반응공정에 적용하여 합성가스와 전기를 동시에 생산하는 연구는 보고된 바가 없다. 본 발명이 제시하는 바대로, SOFC 시스템 내에서 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 탄화수소의 내부개질반응을 수행하게 되면 에너지 이용 효율을 보다 극대화시킬 수 있으며, CO<sub>2</sub>의 화학적 전환에 의해 유용한 합성가스를 합성하면서 SOFC를 통한 전기에너지의 동시생산(cogeneration)이 가능하기 때문에 CO<sub>2</sub>의 활용효과를 극대화시킬 수 있게 된다. 특히, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 탄화수소 이외에도 스팀과 산소를 동시에 SOFC의 촉매전극에 공급하면 CH<sub>4</sub>의 발열 산화반응, CH<sub>4</sub>의 스팀 개질반응 및 CO<sub>2</sub>의 흡열 개질반응이 동시에 일어나기 때문에 Tri-reforming은 물론 자열반응(autothermal reaction) 상태로 시스템의 운전이 가능하다. 따라서 본 발명이 제안하는 SOFC 시스템은 기존의 개질반응 시 반응온도를 유지하기 위해 사용하는 에너지 비용을 줄일 수 있으며, 에너지 사용에 따른 온실가스의 방출을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 또한 SOFC의 관점에서 수소를 제조하기 위한 외부개질공정이 필요 없기 때문에 본 발명이 제안하는 SOFC 시스템은 가장 경제적이며 기술적으로 타당한 CO<sub>2</sub>의 전기화학적 전환에 의한 고정화 기술인 것임에 틀림이 없다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<40> 본 발명은 고체산화물 연료전지의 촉매전극 내부에서 내부개질반응(Internal Reforming)을 수행함으로써 기존의 CH<sub>4</sub>에 의한 CO<sub>2</sub>의 개질촉매반응보다 에너지 이용 효율을 보다 극대화



시키면서 탄소침적에 의한 촉매 비활성화를 억제시킬 수 있는 새로운 고체산화물 연료전지 및 이를 적용한 고효율 전기화학적 전환반응시스템을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

<41> 따라서, 본 발명은 탄화수소와 이산화탄소의 혼합가스를 전기화학적으로 개질시키는 신규 고체산화물 연료전지(SOFC)를 제공하는데 그 목적이 있다.

<42> 또한, 본 발명은 상기한 고체산화물 연료전지를 적용시켜 탄화수소와 이산화탄소를 화학적으로 전환하여 유용한 합성가스(syngas)를 합성하면서 연료전지를 통한 전기에너지(electricity)를 생산하여 CO<sub>2</sub>의 활용효과를 극대화시킬 수 있는 전기화학반응 시스템을 제공하는데 다른 목적이 있다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<43> 본 발명은 이온 전도성 고체산화물 전해질, 촉매전극(anode) 및 공기극(cathode)이 부착되어 구성되어진 고체산화물 연료전지(SOFC)에 있어서, 상기 촉매전극(anode)은 Ni-YSZ계 또는 페로프스카이트계 금속 산화물이 코팅되어 있는 탄화수소와 이산화탄소의 내부개질반응용 고체산화물 연료전지(SOFC)를 그 특징으로 한다.

<44> 또한, 본 발명은 가스공급부(200)와, 상기 가스공급부와 연결되어 있으면서 전기화학 연료전지가 장착된 가스반응부(100)와, 상기 가스반응부의 반응결과를 측정 및 제어하는 측정제어부(300)로 구성되는 전기화학적 전환반응시스템에 있어서, 상기 가스공급부(200)를 통하여 이산화탄소와 탄화수소가 포함된 혼합가스가 가스반응부(100)로 유입되고; 상기 가스반응부(100)에는 고체 산화물 전해질에 공기극(cathode)과 Ni-YSZ계 또는 페로프스카이트계 금속 산화물의 촉매전극(anode)이 부착되어 있는 고체산화물 연료전지(SOFC)가 장착되어 있으며; 상기

촉매전극(anode) 내부에서는 이산화탄소와 탄화수소의 내부개질반응과 동시에 전기화학적 반응에 의해 합성가스(syngas)와 전기에너지가 동시에 생성되는 전기화학적 전환반응시스템을 또 다른 특징으로 한다.

<45> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<46> 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 고체산화물 전해질의 한 쪽면에  $\text{LaSrMnO}_3$  계 공기극(cathode)이 부착되어 있고, 다른 한쪽 면에는 Ni-YSZ계 또는 페로프스카이트계 금속 산화물의 촉매전극(anode)이 부착되어 있는 구조를 가지고 있다.

<47> 도 1은 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)의 단위전지 내부에서 이산화탄소와 탄화수소의 내부개질 및 전기화학적 반응을 보여주는 단전지의 개요도이다. 도 1에 따른 본 발명의 전기화학적 전환반응 메카니즘을 설명하면, 공기극(cathode)에서는 산소의 환원반응에 의해 생성된 산소이온( $\text{O}^{2-}$ )이 고체산화물 전해질을 통과하여 촉매전극(anode)에서 생성된  $\text{H}_2$ 와 CO가스 및 탄소침적물과 반응하여 합성가스와 전기를 동시에 생성시킨다.

<48> 본 발명의 고체산화물 연료전지에서 촉매전극(anode)으로 도입하게 되는 Ni-YSZ계 산화물은 Ni 40 ~ 50 중량%, YSZ 40 ~ 50 중량% 및  $\text{CeO}_2$  또는  $\text{MgO}$  0 ~ 10 중량%가 함유되어 있는 조성을 이루고 있다. 그리고, 페로프스카이트계 금속 산화물은  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0 \sim 1$ ,  $y=0 \sim 1$ )의 조성을 이루고 있다. 상기의 전극촉매용 금속 산화물과 공기극을 전해질에 코팅시키거나, 공기극(cathode)이 부착된 고체산화물 전해질에, 상기의 Ni-YSZ계 또는 페로프스카이트계 금속 산화물 슬러리를 테이프 캐스팅(tape casting) 법으로 코팅하므로써 본 발명이 목적하는 고체산화물 연료전지(SOFC)를 제조할 수 있다.

<49> Ni-YSZ계 산화물을 촉매전극으로 하는 고체산화물 연료전지의 제조방법은 다음과 같은 3 단계 공정으로 구성된다. 1) NiO 40 ~ 50 중량%, YSZ 40 ~ 50 중량% 및 MgO 또는 CeO<sub>2</sub> 0 ~ 10 중량%를 함유하는 전구체 수용액을 제조하는 단계; 2) 상기 전구체 수용액내 고형분 함량 100 중량%를 기준으로, 바인더로서 메틸 셀룰로오스 0.3 ~ 1.2 중량%, 카보닐메틸 셀룰로오스 0.8 ~ 1.5 중량% 및 폴리에틸렌 옥사이드 1.3 ~ 2 중량%와, 분산제로서 이소프로필알콜(IPA) 1 ~ 5 중량%를 첨가하고 혼합한 후, 볼 밀링하여 Ni-YSZ계 촉매전극 슬러리를 제조하는 단계; 및 3) 상기 촉매전극 슬러리와 공기극 전극물질(LSM)을 코팅, 건조 및 소성하여 디스크(disk)상의 전기화학 단위전지(electrochemical cell)를 제조하는 단계.

<50> 그리고, 페로프스카이트계 산화물을 촉매전극으로 하는 고체산화물 연료전지의 제조방법은 다음과 같은 3단계 공정으로 구성된다 : 1) La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(x=0 ~ 1, y=0 ~ 1)의 조성 범위를 이루고 있는 금속 전구체 수용액을 제조하는 단계; 2) 상기 전구체 수용액에, 말릭산(malic acid)을 첨가하여 총 금속 이온에 대한 말릭산의 몰분율이 0.5 ~ 2.0 범위가 되도록 조절하는 단계; 3) 상기 전구체 수용액의 pH가 1.5 ~ 3.5 범위 되도록 pH 조절제를 첨가하는 단계; 4)상기 전구체 수용액을 건조 및 열처리하여 분말을 얻는 단계; 5) 상기 분말을 공기 분위기 하에서 800 ~ 1,000 °C 온도에서 1 ~ 5 시간동안 소성하여, La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(x=0 ~ 1, y=0 ~ 1)의 조성을 가지는 페로프스카이트계 촉매를 얻는 단계; 및 6) 상기 촉매전극 슬러리와 공기극 전극물질(LSM)을 코팅, 건조 및 소성하여 디스크(disk)상의 전기화학 단위전지(electrochemical cell)를 제조하는 단계.

<51> 한편, 도 2는 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지(SOFC)를 적용한 전기화학적 전환반응 시스템에 대한 개략도이다. 도 2에 따른 전기화학적 전환반응시스템은 가스공급부(200)와, 상기 가스공급부와 연결되어 있으면서 전기화학연료전지가 장착된 가스반응부(100)와, 상기 가

스반응부의 반응결과를 측정 및 제어하는 측정제어부(300)로 구성된다. 전기화학적 전환반응시스템을 구성하는 각 구성부에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

- <52> 가스반응부(100)는 상하단에 유입구를 갖는 중공의 석영반응기(110)와, 상기 석영반응기(110)를 둘러싸고 있는 전기로(120)와, 상기 석영반응기(110)의 내경면 중앙 위치에 설치된 전기화학 단위전지(130)로 구성된다.
- <53> 그리고, 상기 가스공급부(200)는 상기 석영반응기(110)의 상단 입구와 연결되는 공기 공급원과; 상기 석영반응기(110)의 하단 입구와 연결되는 가스혼합기(230)와; 상기 가스혼합기(230)에 하나의 경로를 이루며 연결된 이산화탄소 공급원, 메탄 공급원, 산소 공급원, 수소공급원을 포함하여 구성된다.
- <54> 그리고, 상기 측정제어부(300)는 상기 전기로(120)와 연결된 PID 온도 제어기(310)와; 상기 석영 반응기(110)의 상단부에 연결된 전기로더(360)와; 상기 석영반응기(110)의 하단부에 연결된 Potentio-Stat(350)와; 상기 석영반응기(110)와 전기로더(360) 간의 연결라인과 연결된 임피던스 분석기(340)와; 상기 Potentio -stat(350)와 임피던스 분석기(340)의 제어를 위하여 연결된 제어용 PC(330)를 포함하여 구성된다.
- <55> 또한, 상기 석영반응기(110)의 하단부에는 물포집부(370)가 연결되고, 이 물포집부(370)와 동일한 연결라인에는 자동 시료주입기(380)와 GC(320)가 나란히 연결된다.
- <56> 또한, 상기의 공기 공급원, 이산화탄소 공급원, 메탄 공급원, 산소 공급원, 수소 공급원의 앞쪽 라인에는 공급량을 미량으로 조절해주는 미량조절밸브(210)와 질량 유량 조절계(220)가 나란히 배열된다.

<57> 이와 같은 본 발명은 다음의 실시예 및 실험예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 다음의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<58> 실시예 1 : 페롭스카이트계 촉매 제조

<59>  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0\sim 1$ ,  $y=0\sim 1$ )의 조성을 지닌 페롭스카이트계 촉매는 전구체로서 금속 질산염을 사용하였다.  $\text{LaNiO}_3$  [ $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0$ ,  $y=0$ )]의 조성을 지닌 산화물은 8.6604 g의 란탄 니트레이트(Lanthanum nitrate)와 5.8162 g의 니켈 니트레이트(Nickel nitrate)를 초순수 100 g에 용해시켜 금속염이 포함된 수용액을 제조하였다. 총 금속 이온에 대한 말릭산(malic acid)의 몰분율이 1.5 되도록 말릭산을 첨가하였다. 혼합 수용액을 실온에서 교반하면서 수용성 암모니아와 질산을 한 방울씩 첨가하여 용액의 pH를 2.5로 맞추었다. 함침된 촉매 전구체를 건조오븐에서 80 °C에서 6~12시간 이상 건조하여 수분을 제거하였다. 이후에 나오는 점성 용액은 건조를 위해 100 °C에서 추가로 열처리하였다. 이후 촉매 전구체를 210 °C에서 추가로 열처리하여  $\text{NO}_2$ 와 다른 기체들을 열분해하였다. 여기서 얻어진 산화물은 막자사발을 사용하여 갈아진 고체 포말 형태로 형성하여 공기 분위기 하에서 상온에서 900 °C까지 5 °C/min으로 승온시킨 후 900 °C로 2시간 동안 소성시켜  $\text{LaNiO}_3$ 를 제조하였다.

<60> 상기 실시예 1의 제조방법으로, 다음 표 1과 같은 다양한 조성을 갖는 페롭스카이트계 촉매를 제조하였다.

<61>

【표 1】

페로프스카이트계 촉매	La <sub>1-y</sub> Sr <sub>y</sub> Ni <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> (몰%)					x	y
	La	Sr	Ni	Cr	O		
LaNiO <sub>3</sub>	1		1		3	0	0
LaNi <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub>	1		0.4	0.6	3	0.6	0
LaNi <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	1		0.8	0.2	3	0.2	0
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.1	0.6	0.4	3	0.4	0.1
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	0.8	0.2	0.6	0.4	3	0.4	0.2

<62> 실시예 2 : Ni-YSZ계 촉매 제조

<63> Ni-YSZ계 촉매전극 [Ni : YSZ : CeO<sub>2</sub> (or MgO) = (40~50 중량%) : (40~50 중량%) : (0~10 중량%)]를 제조하기 위하여, NiO 분말(99.99%, Sigma-Aldrich Co.), YSZ 분말(8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub>, TOSOH Co.), MgO 분말(98%, Nakarai Chemical Co.) 및 CeO<sub>2</sub> 분말(99.9%, Sigma-Aldrich Co.)을 전구체로 사용하여 제조하였다.

<64> 먼저, NiO, YSZ, 및 CeO<sub>2</sub> (or MgO) 분말 일정량을 혼합하여 24시간 동안 지르코니아 불을 사용하여 어트리션(attrition) 밀링한 후 촉매전극용 물질을 제조하였다. 또한, 상기의 Ni-YSZ계 촉매를 공침법을 사용하여 제조하였다. 다양한 몰비의 Ni-YSZ계 촉매는 동일한 방법으로 제조하였으며 조성비는 다음 표 2에 나타내었다.

<65>

【표 2】

Ni-YSZ계 촉매	Ni-YSZ-CeO <sub>2</sub>		
	NiO	YSZ	CeO <sub>2</sub>
	중량%		
Ni-YSZ	55	45	-
Ni-YSZ-CeO <sub>2</sub> (2 중량%)	50	48	2
Ni-YSZ-CeO <sub>2</sub> (4 중량%)	48	48	4
Ni-YSZ-MgO(2 중량%)	50	48	2
Ni-YSZ-MgO(4 중량%)	48	48	4

<66> 실시예 3 : SOFC용 단위전극(electrochemical cell)의 제조

<67> 전해질 지지형과 음극 지지형의 고체산화물 연료전지의 단전지는 다음과 같은 절차에 의해 제조하였다.

<68> (1) 전해질 지지형 SOFC(electrolyte supported SOFC)용 단전지의 제조

<69> 우선, YSZ 전해질은 몰더를 사용하여 치밀한 구조의 펠렛으로 제조한 다음 1400 °C에서 2시간 동안 소성시켜 디스크 형태의 전해질을 제조하였다. 제조한 YSZ 전해질의 두께와 지름은 각각 1.2 mm와 22.5 mm가 얻어졌다.

<70> 전극물질의 코팅을 위한 슬러리는 다음과 같은 방법에 의해 제조하였다. 상기 실시예에서 제조한 촉매물질 0.2 g에 바인더로서 메틸 셀룰로오스 0.87 g, CMC 카보닐메틸 셀룰로오스 1.14 g 및 폴리에틸렌 옥사이드 1.74 g을 첨가하였다. 바인더가 혼합된 수용액에 분산제로서 이소프로필알콜 3 mL를 한 방울씩 첨가한 후 슬러리내의 물질들이 잘 혼합 되도록 교반하였다. 대략 2시간 가량 혼합 수용액을 교반하여 촉매전극 슬러리를 제조하였다.

<71> 또한, 공기극의 코팅을 위한 슬러리 역시 상기와 동일한 제조방법으로 제조하였다.

<72> 상기에서 제조한 촉매전극 슬러리를 YSZ 디스크의 한 면에 코팅하여 60 °C에서 24시간 건조한 후, 대기압에서 1350 °C에서 2시간 동안 소결시켰다. 그리고, 촉매전극이 코팅된 YSZ 디스크의 다른 쪽 면에 공기극 슬러리를 코팅하여 60 °C에서 24시간 건조 후, 대기압에서 1300 °C에서 2시간 동안 소결시켜 전해질 지지형 전기화학전지를 제조하였다. 촉매 및 카운터 전극의 두께는 ca. 20  $\mu\text{m}$ 이고, 각 표면적은 각각 1.0  $\text{cm}^2$ (1.0 cm  $\times$  1.0 cm), 2.25  $\text{cm}^2$ (1.5 cm  $\times$  1.5 cm) 이었다.

<73> (2) 음극 지지형 SOFC(anode supported SOFC)용 단전지의 제조

<74> 먼저 NiO, YSZ 와 CeO<sub>2</sub> 분말을 전구체로 사용하였다. 이때 NiO 분말은 미리 유성밀(planetary mill)에서 2시간 불밀한 다음 오븐에서 건조시켰다. 이와 같이 불밀한 NiO 분말과 YSZ, CeO<sub>2</sub> 분말을 48 : 48 : 4 중량%로 정량한 뒤, 24시간 동안 습식 불밀하였다. 또한 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 24 부피%의 흑연 분체를 첨가하였다. 각각의 혼합된 슬러리를 오븐에서 건조시켰으며, 이러한 분말을 성형 후 1400 °C에서 2시간 동안 소결하여 두께가 1.5 mm의 촉매전극용 예비 소결체를 얻었다.

<75> 전해질(YSZ)의 코팅을 위한 슬러리는 다음과 같은 방법에 의해 제조하였다. YSZ 분말 2.5 g을 초순수 10 g에 용해시킨 후 바인더로서 메틸 셀룰로오스 0.125 g, 폴리비닐알콜 0.125 g을 첨가하였다. 바인더가 혼합된 수용액에 분산제로서 이소프로필알콜 3 mL를 한 방울씩 첨가한 후 슬러리내의 물질들이 잘 혼합 되도록 교반하였다. 대략 2시간 가량 혼합 수용액을 교반하여 전해질 슬러리를 제조하였다.



- <76> 공기극의 코팅을 위한 슬러리는 다음과 같은 방법에 의해 제조하였다. 준비된 공기극(LSM, La,Sr(MnO<sub>3</sub>) 0.2 g에 바인더로서 메틸 셀룰로오스 0.87 g, 카보닐메틸 셀룰로오스 1.14 g 및 폴리에틸렌 옥사이드 1.74 g을 첨가하였다. 바인더가 혼합된 수용액에 분산제로서 이소프로필알콜 3 mL를 한 방울씩 첨가한 후 슬러리내의 물질들이 잘 혼합 되도록 교반하였다. 대략 2시간 가량 혼합 수용액을 교반하여 공기극 슬러리를 제조하였다.
- <77> 상기에서 제조한 전해질 슬러리를 촉매전극 디스크의 한 면에 코팅하여 60 °C에서 24시간 건조한 후, 대기압에서 1350 °C에서 2시간 동안 소결시켰다. 전해질이 코팅된 촉매전극 디스크의 다른 면에 공기극 슬러리를 코팅하여 60 °C에서 24시간 건조한 후, 대기압에서 1300 °C에서 2시간 동안 소결시켜 음극 지지형 전기화학전지를 제조하였다. 촉매 및 카운터 전극의 두께는 ca. 20 μm이고, 각 표면적은 각각 4.5 cm<sup>2</sup>(1.2 cm×1.2 cm), 2.25 cm<sup>2</sup>(1.5 cm×1.5 cm) 이다.
- <78> 실험예 1 : 페롭스카이트계 촉매전극(La<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>)의 내부개질반응 및 전기적 특성 확인 실험
- <79> 상기 실시예에서 제조한 촉매전극에 대한 메탄과 이산화탄소의 내부개질반응특성과 전기화학적 특성을 실험하기 위하여, 도 2에 도시된 전기화학적 전환반응시스템을 이용하여 다음과 같은 방법으로 수행하였다.
- <80> 반응물로 사용된 가스는 질량유량조절계(mass flow controller) [Bronkhorst HI-TEC Co.]를 사용하여 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 몰비가 1인 (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1, CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> = 12.5 부피% : 12.5 부피%) 혼합가스를 40 ml/min의 공급 속도로 반응기의 음극(촉매전극)에 공급하였다. 그리고 산소

공급원으로서 공기를 40 ml/min의 공급속도로 반응기의 공기극(cathode)에 공급하였다.

반응 후의 합성가스는 carbosphere column( $3.18 \times 10^{-3}$  m O.D. and 2.5 m length)과 TCD(thermal conductivity detector)가 부착된 온-라인 기체크로마토그래피[Hewlett Packard Co., HP5890 series II]를 사용하여 분석하였다.

<81> YSZ 디스크를 통과하는 산소 흐름을 제어하기 위해 백금(Pt) 선(지름  $0.5 \times 10^{-3}$  m)으로 양 전극에 전기 회로를 연결하였다. 제조한 전기화학 단위전지는 파이렉스 유리(O.D. = 0.025 m, I.D. = 0.021 m, h = 0.003 m)를 사용하여 알루미나 튜브(O.D. = 0.025 m, I.D. = 0.019 m) 위에서 전기화학전지를 밀폐시켰다. 반응기는 PID 온도제어 장치가 구비된 전기로[Han Young Co. P-100] 안에 위치하고, 반응기의 온도는 전기화학전지 부근에 위치한 온도계에 의해 측정되었다.

<82> 페로프스카이트계 촉매전극( $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ )의 내부개질반응 및 전기적 특성을 조사하기 위해, 상기의 전기화학적 전환반응시스템에서 800 °C 및 1 atm의 반응조건에서  $\text{CH}_4$ 에 의한  $\text{CO}_2$  내부개질반응을 수행하였다.  $\text{CH}_4$  와  $\text{CO}_2$ 의 몰비가 1인 ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ ,  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 12.5$  부피% : 12.5 부피%) 혼합물을 반응물로 사용하여 40 ml/min의 공급 속도로 반응기의 음극(촉매전극) 측에 공급하였다. 그리고 산소의 공급원으로서 공기(air)를 40 ml/min의 공급 속도로 반응기의 공기극(cathode)에 공급하였다.

<83> 반응시간 5시간 후의  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 의 전환율 및 전력밀도를 다음 표 3에 요약하였다.  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 에서 Cr의 양(x)의 증가는 촉매활성 저하를 초래하는 것을 확인하였다. 하지만  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$  촉매전극은 반응초기에는  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 의 전환율이 높지만 급격한 코크의 생성으로 촉매의 활성이 쉽게 저하되었다.  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 에서  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ 의 전환과  $\text{H}_2$ 의 선택도는 Cr의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 반면에 CO의 선택도는 증가하였다. 코크 침적

에 의한 촉매의 비활성화는  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ 에서 일어났다. 따라서  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  페로프스카이트 촉매의 조성은 촉매 활성화와 코크 침적에 대한 안정성 측면에서 최적화가 바람직하며  $x=4$  일 때, 페로프스카이트 촉매는 활성이 높으며,  $\text{CO}_2$ 의 개질반응에서 코크 침적에 대해 안정한 것으로 판단된다.

<84> 【표 3】

전기화학연료전지(촉매전극   YSZ   (La, Sr)MnO <sub>3</sub> )					
촉매전극	$\text{LaNiO}_3$	$\text{LaNi}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_3$	$\text{LaNi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$
조 건	폐회로	폐회로	폐회로	폐회로	폐회로
$\text{CH}_4$ 전환율 (%)	5	29	64	75	66
$\text{CO}_2$ 전환율 (%)	9	39	58	81	63
전력밀도 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	5	11	14	16	13

<85>  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$ 에서  $\text{Sr}^{2+}$ 에 의한  $\text{La}^{3+}$ 의 부분치환은  $\text{Ni}^{4+}$ 을 형성시키면서, 개질반응에서의 촉매 활성화의 증가를 가져온 것으로 판단되며,  $\text{CH}_4$ 에 의한  $\text{CO}_2$ 의 개질반응에서 촉매활성을 고려할 때  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$ 에서 이상적인 Sr의 값은 0.1인 것을 확인할 수 있었다.

<86> 이상의 실험 결과를 요약하면,  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  페로프스카이트 촉매에서 Ni 함량이 증가할수록, Cr 함량이 감소할수록  $\text{CH}_4$ 에 의한  $\text{CO}_2$  개질반응에 대한 촉매활성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 전기촉매막 반응기의 전력 생산 성능은 촉매 전극의 촉매 활성화에 따라 크게 좌우된다. 따라서 Ni의 양이 증가할수록 전력 생산 성능이 좋아졌으나 페로프스카이트 촉매전극의 Ni의 양이 증가함에 따라, 환원에 대한 안정성과 코크 침적은 나빠졌다. 특히,

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$  (이하 LSNC로 표기) 촉매가 다른 조성의 페로프스카이트 촉매 보다  $\text{CH}_4$ 에 의한  $\text{CO}_2$ 의 내부개질 및 전기적인 촉매 활성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

<87> 실험예 2 : Ni-YSZ계 촉매전극의 내부개질반응 및 전기적 특성 확인 실험

<88> Ni-YSZ계 촉매전극의 개질반응 및 전기적 특성을 조사하기 위해, 상기의 전기화학적 전환반응시스템에서  $800\text{ }^\circ\text{C}$  및  $1\text{ atm}$ 의 반응조건에서  $\text{CH}_4$ 에 의한  $\text{CO}_2$  개질을 수행하였다.  $\text{CH}_4$  와  $\text{CO}_2$ 의 몰비가 1인 ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ ,  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 12.5\text{ 부피}\% : 12.5\text{ 부피}\%$ ) 혼합물을 반응물로 사용하여  $40\text{ ml/min}$ 의 공급 속도로 반응기의 음극 (촉매전극)에 공급하였다. 그리고 산소 공급원으로서 공기(air)를  $40\text{ ml/min}$ 의 공급 속도로 반응기의 공기극(cathode)에 공급하였다.

<89> Ni-YSZ 촉매전극에  $\text{CeO}_2$ 를 각각 2 중량%, 4 중량% 첨가 시,  $\text{H}_2$ 를 연료원으로 사용하였을 경우에 최대 전기 에너지는 약간 증가하였다. 반면에,  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$  개질반응을 연료원으로 사용하였을 경우에는 발생한 전기에너지가 약간 감소됨을 알 수 있었다. Ni-YSZ 촉매전극에 첨가한  $\text{CeO}_2$ 는 촉매활성은 물론 탄소침적억제와 촉매전극의 안정성에도 크게 기여한 것으로 보여진다. Ni-YSZ- $\text{CeO}_2$  [Ni : YSZ :  $\text{CeO}_2 = 48\text{ 중량}\% : 48\text{ 중량}\% : 4\text{ 중량}\%$ ] 촉매가 다른 조성보다  $\text{CH}_4$ 에 의한  $\text{CO}_2$  개질 및 전기적인 촉매 활성이 우수함을 확인할 수 있었다.

<90> 도 3과 도 4는 반응온도  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , 개회로(open circuit), 폐회로(closed

circuit) 조건의 전기화학전지 (Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub> 와 Ni-YSZ-MgO | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>)상에서 CH<sub>4</sub>에 의한 CO<sub>2</sub>의 전기화학적 전환반응을 수행할 때 반응 시간에 따른 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율 그리고 전력밀도와의 상관관계를 나타내었다.      개회로(open circuit)상에서는 약 5시간동안 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율이 각각 48%에서 15%, 83%에서 20%로 감소하였다. 반면에 폐회로(closed circuit)상에서는 약 3시간 동안의 안정화 기간을 거친 후에 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율이 각각 87%에서 82%, 96%에서 73%로 그 감소의 폭이 크게 줄었음을 알 수 있었다. 그리고 폐회로 상에서의 5시간 반응 후 전력밀도는 44 mA/cm<sup>2</sup>을 나타내었다.      촉매전극에 전류를 가해주는 폐회로 상에서는 촉매의 비활성화가 크게 억제되었음을 확인할 수 있었다. 개회로상의 CO<sub>2</sub>의 개질반응에서 촉매전극의 비활성화는 탄소침적에 의해 발생하였으나 이는 공기극에서 펌핑(pumping)된 O<sup>2-</sup>이 전해질을 통해 촉매전극(anode)으로 공급되어 침적된 탄소와 반응하여 탄소침적이 억제된 것으로 판단된다.

<91>      다음 표 4는 반응온도 800 °C에서 5시간 동안 전기화학적 전환반응을 수행한 후 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율 및 전력밀도를 나타내었다.      개회로 반응시 촉매의 활성은 탄소침적에 따라 급격히 감소하였으나 폐회로 시에는 공기극에서 공급되는 O<sup>2-</sup>의 일부가 침적된 탄소와 반응하여 CO나 CO<sub>2</sub>로 탈착되기 때문에 촉매전극의 비활성화가 억제된 것으로 판단된다.

<92>

【표 4】

전기화학전지 (촉매전극   YSZ   (La,Sr)MnO <sub>3</sub> )								
촉매전극	Ni-YSZ-CeO <sub>2</sub>		Ni-YSZ-MgO		Ni-YSZ		LSNC	
조건	개회로	폐회로	개회로	폐회로	개회로	폐회로	개회로	폐회로
CH <sub>4</sub> 전환율 (%)	19.8	82.3	23.7	71.2	17.7	58.9	31.1	63.8
CO <sub>2</sub> 전환율 (%)	15.4	73.6	25.8	69.8	16.5	60.4	29.8	61.4
전력밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	-	43.9	-	45.3	-	24.9	-	31.7

<93> 도 5는 전기화학적 단위전지의 음극에 반응물을 공급한 후, 전극이 안정되면 다양한 촉매전극이 코팅된 단위 전기화학전지의 전기화학적 특성을 조사한 결과이다. 전기화학 단위전지 상에서 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 개질 반응결과 개회로 전압은 0.9 ~ 1.1 V 정도로 측정되었으며, 20 ~ 30 mA/cm<sup>2</sup>에서 최대 전력밀도는 16 mW/cm<sup>2</sup>을 나타내었다.

<94> 실험예 3 :

<95> 상기의 전기화학적 전환반응시스템에서 800 °C 및 1 atm의 반응조건에서 CO<sub>2</sub>가 포함된 탄화수소 화합물의 내부개질반응을 수행하였다. CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등의 혼합물을 반응원료 (CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : CO = 1 : (0.4 ~ 0.6) : (0.4 ~ 0.7) : (0.01 ~ 0.2) : (0.1 ~ 0.5) : (0.1 ~ 0.5))로 사용하여 tri-reforming 조건에서 내부개질반응을 수행한 결과를 다음 표 5에 나타내었다.

<96>

【표 5】

반응기체의 몰비						CH <sub>4</sub> 전환율	CO <sub>2</sub> 전환율	전력밀도
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	(%)	(%)	(mA/cm <sup>2</sup> )
1	0.48	0.54	0.1	0	0	91.7	86.1	37.7
1	0.52	0.48	0.07	0	0	85.1	82.5	34.4
1	0.55	0.45	0.05	0	0	86.6	82.3	36.9
1	0.48	0.54	0.1	0.2	0.3	81.4	80.6	33.2
1	0.48	0.54	0.1	0.5	0.4	85.8	81.4	37.9

<97> Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>로 구성된 전기화학전지의 촉매전극 측에 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub>를 반응물(CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : O<sub>2</sub> = 1 : 0.48 : 0.54 : 0.1 부피비)로 공급하여 내부 tri-reforming을 수행하였을 때 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 전환율은 각각 91.7%, 86.1%가 얻어졌으며, 전력 밀도는 37.7 mA/cm<sup>2</sup> 이 얻어졌다. 또한 CH<sub>4</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : O<sub>2</sub> = 1 : 0.55 : 0.45 : 0.05인 반응조건에서의 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 전환율과 전류밀도 특성은 상기 표 5에 나타낸 바와 같이 비슷한 경향을 나타내었다.

<98> Tri-reforming 반응은 배가스 (waste flue gas)에 포함되어 있는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 O<sub>2</sub> 가스를 반응물로서 사용할 수 있기 때문에 각각의 가스를 분리할 필요 없이 본 발명에서 제안한 전기 화학적 전환반응시스템에서 원료로 사용할 수 있다는 장점이 있다. Tri-reforming은 CO<sub>2</sub> 개질, 수증기 개질 및 천연가스의 부분적 산화 등의 조합된 반응이다. Tri-reforming 공정에서 동시에 일어나는 Oxy-CO<sub>2</sub> 수증기 개질 반응은 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>의 몰비가 1.5 ~ 2.0인 조건에서 산업적으로 유용한 합성가스(CO + H<sub>2</sub>)를 생산할 수 있다. 또한 tri-reforming은 메탄과 CO<sub>2</sub>의 개질에서 심각한 문제인 탄소(carbon) 형성을 제거할 수 있다는 장점이 있다.

## 【발명의 효과】

<99> 본 발명에 따른 전기화학 연료전지가 적용된 SOFC 반응시스템은 온실가스인  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 의 내부개질반응에 의해 합성가스와 전기에너지를 동시에 생성할 수 있어 환경, 석유화학, 에너지, 세라믹 및 전기화학 분야 등의 다방면에 적용 가능하다. 특히 온실가스인  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 는 C1화학에서 가장 중요한 물질인 탄화수소, MeOH, 또는 DME와 같은 화학물질로 전환할 수 있기 때문에 다양한 석유화학의 공정에 활용할 수 있다.  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 가 반응의 부산물로 생성되는 공정, 열원으로 수소, 천연가스 및 석유를 사용하는 공정, 석유화학공정, 시멘트공정 및 화력 발전소에서 배출되는 배기가스는 일부의 불순물만 제거할 수 있다면,  $\text{CO}_2$ 의 회수공정이 필요 없이 전기화학적 전환반응시스템에 의해 합성가스와 전기에너지를 생산할 수 있기 때문에  $\text{CO}_2$ 의 재활용 효과를 극대화시킬 수 있다는 장점이 있다. 쓰레기 매립장에서 발생하는 폐가스는 주로  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 로 구성되어 있기 때문에 매립지 발생가스 중의  $\text{CO}_2$ 를 분리 정제할 필요 없이 전기화학 전환 시스템의 반응가스로 활용하면, 유용한 합성가스와 전기에너지를 동시에 제조할 수 있는 경제적인 공정이 될 것으로 예측된다. 또한 분산형 전원은 물론 자동차 보조 전원, 선박, 항공기와 같은 운송수단에서의 동력공급 시스템으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.



**【특허청구범위】****【청구항 1】**

이온 전도성 고체산화물 전해질, 촉매전극(anode) 및 공기극(cathode)이 부착되어 구성  
되어진 고체산화물 연료전지(SOFC)에 있어서,

상기 촉매전극(anode)은 Ni-YSZ계 또는 페로브스카이트계 금속 산화물이 코팅되어 있는 것  
을 특징으로 하는 메탄과 이산화탄소의 내부개질반응에 의해 합성가스 (syngas)와 전기  
(electricity)가 동시에 생성하는 고체산화물 연료전지(SOFC).

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서, YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 고체 산화물 전해질의 한 쪽면에  
LaSrMnO<sub>3</sub> 계 공기극(cathode)이 부착되어 있고, 다른 한쪽 면에는 Ni-YSZ계 또는 페로브스카이트  
계 금속 산화물의 촉매전극(anode)이 부착되어 있는 것을 특징으로 고체산화물 연료전지.

**【청구항 3】**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 Ni-YSZ계 산화물은 Ni 40 ~ 50 중량%, YSZ 40 ~  
50 중량% 및 CeO<sub>2</sub> 또는 MgO 0 ~ 10 중량%가 함유되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 고체산  
화물 연료전지.

## 【청구항 4】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 페롭스카이트계 산화물은  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0\sim 1$ ,  $y=0\sim 1$ )의 조성을 이루고 있는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지.

## 【청구항 5】

가스공급부(200), 상기 가스공급부와 연결되어 있으면서 전기화학연료전지가 장착된 가스반응부(100) 및 상기 가스반응부의 반응결과를 측정 및 제어하는 측정제어부(300)로 구성되는 전기화학적 전환반응시스템에 있어서,

상기 가스공급부(200)를 통하여 이산화탄소와 탄화수소가 포함된 혼합가스가 가스반응부(100)로 유입되고,

상기 가스반응부(100)에는 고체 산화물 전해질에 공기극(cathode)과 Ni-YSZ계 또는 페롭스카이트계 금속 산화물의 촉매전극(anode)이 부착되어 있는 고체산화물 연료전지(SOFC)가 장착되어 있으며, 상기 촉매전극(anode) 내부에서는 이산화탄소와 탄화수소의 내부개질반응과 전기화학 반응에 의해 합성가스(syngas)와 전기에너지가 동시에 생성되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 전환반응시스템.

## 【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 혼합가스는  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{H}_2 : \text{CO}$ 가  $1 : 0.4\sim 0.6 : 0.4\sim 0.7 : 0.01\sim 0.2 : 0\sim 1 : 0\sim 1$  부피비를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 전기화학적 전

환반응시스템.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 시스템을 온실가스,  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 가 반응의 부산물로 생성되는 공정, 열원으로 수소, 천연가스 및 석유를 사용하는 공정, 석유화학공정, 시멘트공정, 쓰레기 매립가스 및 화력 발전소에서 배출되는 폐가스 처리 공정에 적용되는 것을 특징으로 하는 전기 화학적 전환반응시스템.

【청구항 8】

- 1)  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0 \sim 1$ ,  $y=0 \sim 1$ )의 조성 범위를 이루고 있는 금속 전구체 수용액을 제조하는 단계,
- 2) 상기 전구체 수용액에, 말릭산(malic acid)을 첨가하여 총 금속 이온에 대한 말릭산의 몰분율이 0.5 ~ 2.0 범위가 되도록 조절하는 단계,
- 3) 상기 전구체 수용액의 pH가 1.5 ~ 3.5 범위 되도록 pH 조절제를 첨가하는 단계,
- 4) 상기 전구체 수용액을 건조 및 열처리하여 분말을 얻는 단계,
- 5) 상기 분말을 공기 분위기 하에서 800 ~ 1,000 °C 온도에서 1 ~ 5 시간동안 소성하여,  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0 \sim 1$ ,  $y=0 \sim 1$ )의 조성을 가지는 페로브스카이트계 촉매물질을 얻는 단계; 및

6) 펠렛형 고체산화물 전해질의 한 면에 상기에서 제조한 촉매전극 슬러리를 코팅하고, 전해질 펠렛의 다른 쪽면에는 공기극 전극물질(LSM)을 코팅한 후에, 건조 및 소성하여 디스크(disk)상의 전기화학 단위전지(electrochemical cell)를 제조하는 단계가

포함되는 것을 특징으로 하는 메탄과 이산화탄소의 내부개질반응용 전기화학 단위전지의 제조방법.

#### 【청구항 9】

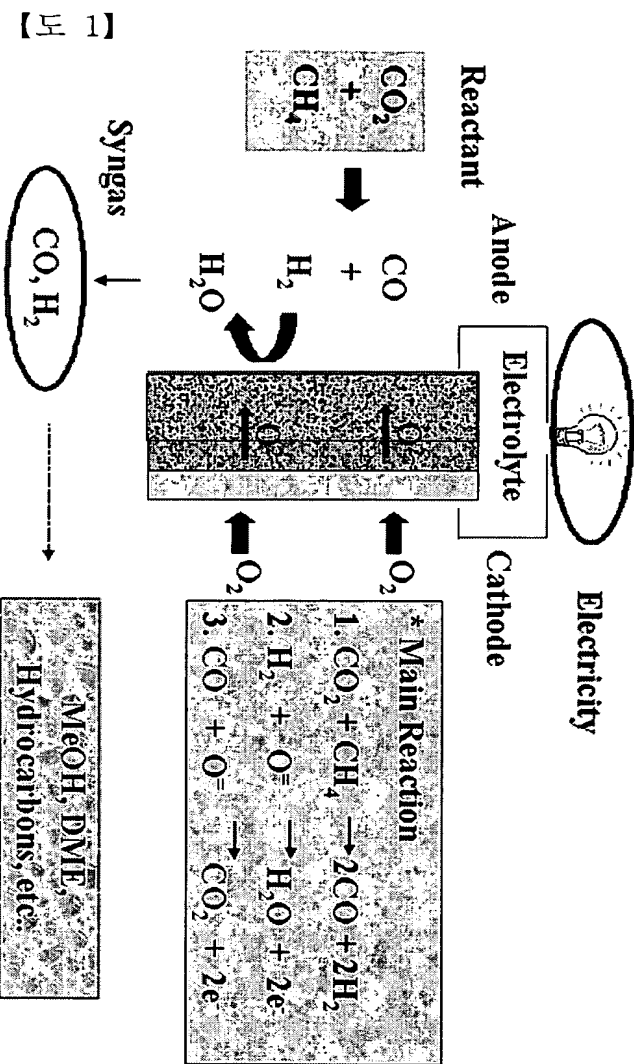
1) NiO 40 ~ 50 중량%, YSZ 40 ~ 50 중량% 및 MgO 또는 CeO<sub>2</sub> 0 ~ 10 중량%를 함유하는 전구체 수용액을 제조하는 단계,

2) 상기 전구체 수용액내 고형분 함량 100 중량%를 기준으로, 바인더로서 메틸 셀룰로오스 0.3 ~ 1.2 중량%, 카보닐메틸 셀룰로오스 0.8 ~ 1.5 중량% 및 폴리에틸렌 옥사이드 1.3 ~ 2 중량%와 분산제로서 이소프로필알콜(IPA) 1 ~ 5 중량%를 첨가하고 혼합한 후, 볼 밀링하여 Ni-YSZ계 촉매전극 슬러리를 제조하는 단계;

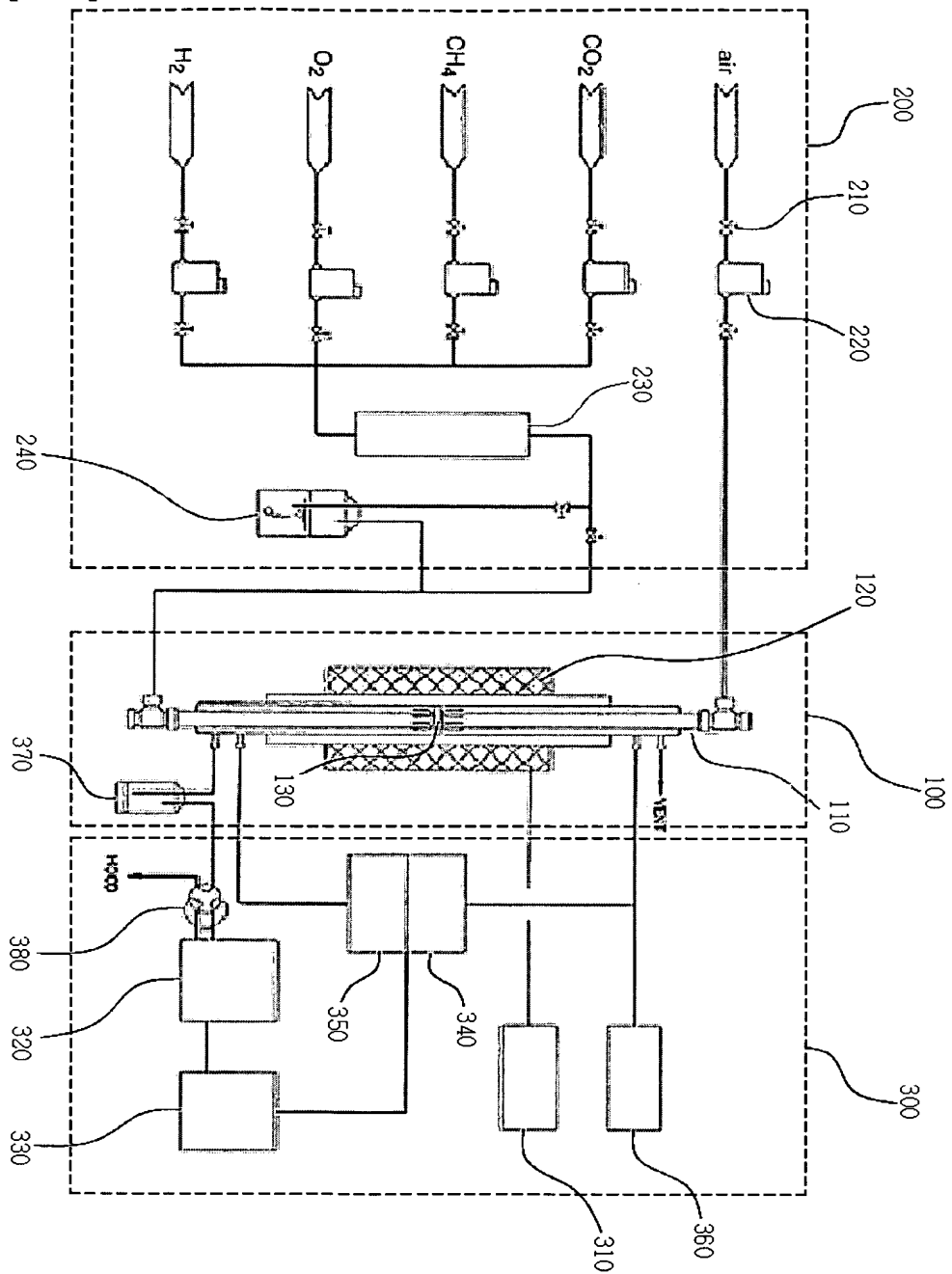
3) 펠렛형 고체산화물 전해질의 한 면에 상기에서 제조한 촉매전극 슬러리를 코팅하고, 전해질 펠렛의 다른 쪽면에는 공기극 전극물질(LSM)을 코팅한 후에, 건조 및 소성하여 디스크(disk)상의 전기화학 단위전지(electrochemical cell)를 제조하는 단계가

포함되는 것을 특징으로 하는 탄화수소와 이산화탄소의 내부개질반응용 전기화학 단위전지의 제조방법.

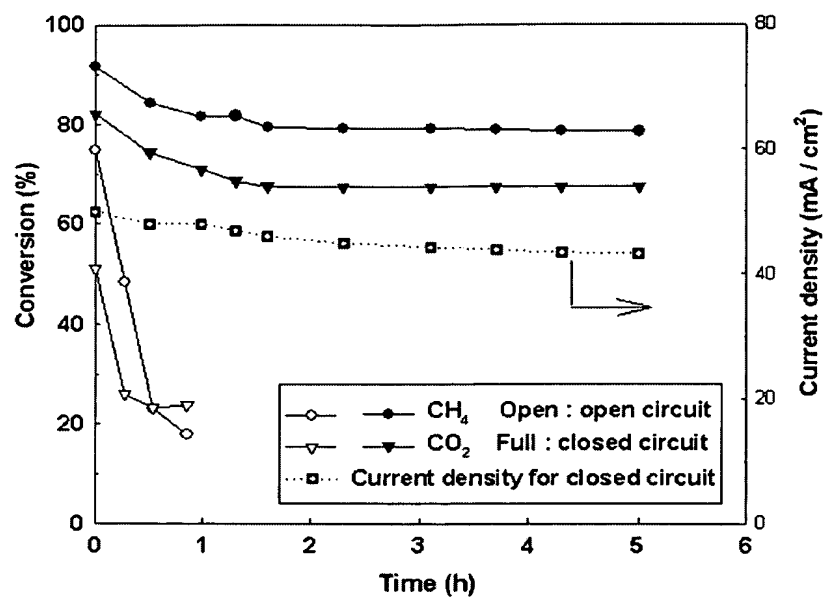
【도면】



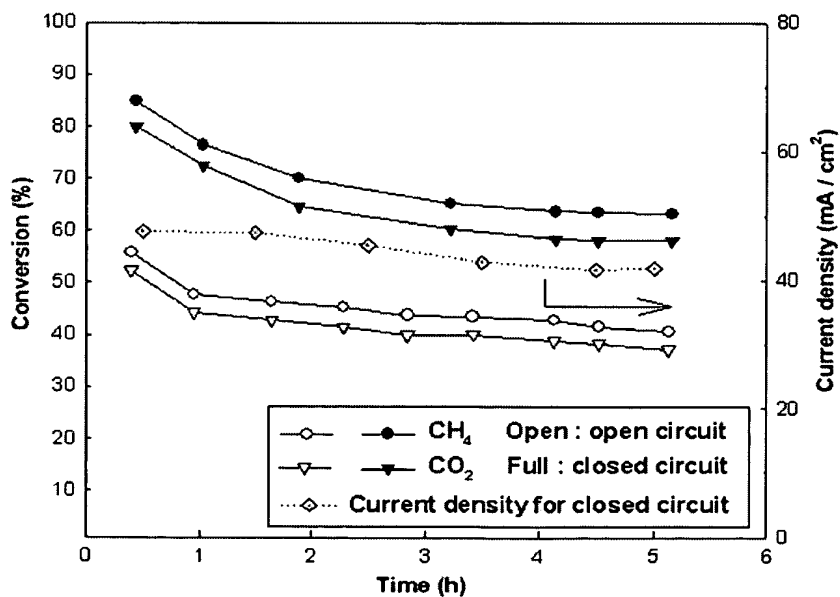
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

